

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 100 15 308 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 L 21/00

C 08 L 9/00

C 08 L 9/06

⑯ Aktenzeichen: 100 15 308.9  
⑯ Anmeldetag: 28. 3. 2000  
⑯ Offenlegungstag: 11. 10. 2001

⑯ Anmelder:  
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Luginsland, Hans-Detlef, Dr., 50968 Köln, DE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 198 44 607 A1  
DE 198 29 390 A1  
DE 198 02 698 A1  
DE 197 02 046 A1  
DE 34 37 473 A1  
DE 22 55 577 A1  
DE 21 41 159 A1  
US 56 98 619 A  
US 56 63 395 A  
EP 08 94 824 A1  
EP 08 64 605 A2  
EP 08 16 420 A1  
WO 99 09 036 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Kautschukmischungen

- ⑯ Kautschukmischungen, die  
(a) einen Kautschuk oder eine Mischung von Kautschu-  
ken,  
(b) einen silikatischen Füllstoff,  
(c) ein Organopolysulfansilan der allgemeinen Formel (I)  
 $R^1R^2R^3Si-R^4-S_x-R^4-SiR^1R^2R^3$ ,  
(d) ein Aminosilan der allgemeinen Formel (II)  
 $R^1R^2R^3Si-R^4-NR^5R^6$ ,  
und  
(e) ein Alkylsilan der allgemeinen Formel (III)  
 $R^1R^2R^3Si-R^7$   
enthalten.

Sie werden hergestellt, indem man den Kautschuk oder die Mischung von Kautschuken, Silane gemäß den For-  
meln I, II und III und den silikatischen Füllstoff in einem  
Mischaggregat mischt und die Silane der Formel I, II und  
III zusammen oder getrennt nacheinander zugibt.  
Sie können in Formkörpern verwendet werden.

DE 100 15 308 A 1

DE 100 15 308 A 1

# DE 100 15 308 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.
- [0002] Es ist bekannt, dass hydrolysierbare organofunktionalisierte Silane, die die Fähigkeit besitzen mit Hydroxylgruppen enthaltenden Füllstoffen, wie zum Beispiel natürlichen und synthetischen Silikaten, Carbonaten, Gläsern und Metalloxiden, zu reagieren, in vielen Anwendungsgebieten zur Oberflächenmodifizierung oder Haftvermittlung Verwendung finden. Eine Reihe dieser organofunktionalisierten Silane, insbesondere schwefelenthaltende Alkoxy silane (D 21 41 159, US 566 3395) der Formel,  $R^1R^2R^3Si-R^4-S_x-R^4-SiR^1R^2R^3$ , wobei  $R^1, R^2, R^3$  gleich oder unabhängig voneinander sein können:  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl,  $C_1$  bis  $C_4$  Alkoxy, bevorzugt  $R^1 = R^2 = R^3 =$  Methoxy oder Ethoxy,  $R^4$  kann  $C_1$  bis  $C_6$  linear oder verzweigtes Alkylen sein bevorzugt Propyl,  $x$  kann 1 bis 10 sein, werden bekanntlich in der Kautschuktechnologie als Haftvermittler zwischen Füllstoff und Kautschuk verwendet (D 22 55 577, D 197 02 046 und Gummi, Fasern, Kunststoffe 51, 416–424 (1998)).
- [0003] Ferner ist bekannt, vormodifizierte Füllstoffe mit hydrolysierbaren organofunktionalisierten Silanen zu verwenden (D 34 37 473), oder aber die flüssigen Silane während der Mischungsherstellung mit dem silikatischen Füllstoff, bevorzugt gefällte Kieselsäure, reagieren zu lassen und so die Oberfläche des Füllstoffs in-situ zu modifizieren. Diese flüssigen organofunktionalisierten Silane werden auch als feste, trägerfixierte Abmischungen für die Kautschuktechnologie verwendet. Durch den Aufbau einer chemischen Bindung zwischen dem silikatischen Füllstoff und der Kautschukmatrix werden herausragende gummitechnische Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Spannungswerte, hohe Abriebwiderstände und niedrige Hystereseverluste, erzielt. Je höher die Kopplungsausbeute, wobei die Kopplungsausbeute ein Maß für die Anzahl an chemischen Bindungen zwischen dem silikatischen Füllstoff und der Kautschukmatrix ist, desto größer ist insbesondere der Verstärkungsfaktor 300%/100%. Die zusätzliche Hydrophobierungswirkung des Silans äußert sich insbesondere in niedrigen Mischungsviskositäten, die die Verarbeitung der Gummimischung erleichtert.
- [0004] Die Verwendung neuer Kopplungsreagenzien wird in D 198 29 390, D 198 44 607, EP 964 608 und WO 99/09036 beschrieben. Die Verwendung von Organopolysulfansilanen  $R^1R^2R^3Si-R^4-S_x-R^4-SiR^1R^2R^3$  und Zusatz von aktivierenden Silanen ist aus US 5 698 619 bekannt.
- [0005] Ein Nachteil der bekannten Silane/Abmischungen ist, daß eine weitere Optimierung des Gummiwertebildes nur durch eine deutliche Erhöhung des Silangehalts erreicht werden kann.
- [0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die Kopplungsausbeute des Systems zu erhöhen.
- [0007] Gegenstand der Erfindung ist eine Kautschukmischung, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß diese enthält
- (a) einen Kautschuk oder eine Mischung von Kautschuken,
- (b) einen silikatischen Füllstoff,
- (c) ein Organopolysulfansilan der allgemeinen Formel (I)
- $R^1R^2R^3Si-R^4-S_x-R^4-SiR^1R^2R^3$  (I),
- wobei  $R^1, R^2, R^3$  gleich oder verschieden sein können und aus  $C_1$  bis  $C_4$  Alkyl oder  $C_1$  bis  $C_4$  Alkoxy, bevorzugt Ethoxy oder Methoxy, bestehen,
- $R^4$  aus  $C_1$  bis  $C_6$  linear oder verzweigtes Alkylen, bevorzugt Propyl, besteht,
- x eine Zahl von 1 bis 10 ist,
- (d) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II
- $R^1R^2R^3Si-R^4-NR^5R^6$  (II),
- wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  die Bedeutung wie in Formel I haben,
- $R^5 R^6$  gleich oder verschieden sein können und aus -H,  $-R^4SiR^1R^2R^3$  oder  $C_1$  bis  $C_6$  Alkyl, bevorzugt H, bestehen und
- (e) ein Alkylsilan der allgemeinen Formel (III)
- $R^1R^2R^3Si-R^7$  (III),
- wobei  $R^1, R^2, R^3$  die Bedeutung wie in Formel I haben und
- $R^7$  aus  $C_{1-20}$  linear oder verzweigte Alkylen, bevorzugt Propyl, Oktyl oder Hexadecyl, besteht.
- [0008] Als Kautschuk können Naturkautschuk und/oder Synthesekautschuke verwendet werden. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie können unter anderem
- Polybutadien (BR)
  - Polyisopren (TR)
  - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% (SBR)
  - Isobutylein/Isopren-Copolymerisate (IIR)
  - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR)
  - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)
- sowie Mischungen dieser Kautschuke umfassen.
- [0009] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kautschuke schwefelvulkanisierbar sein.
- [0010] Als silikatische Füllstoffe können gefällte Kieselsäuren eingesetzt werden.

# DE 100 15 308 A 1

- [0011] Die Kautschukmischungen können 10 bis 150 Gew.-Teile silikatischen Füllstoff, 1 bis 10 Gew.-Teile Organopolysulfansilan der Formel I, 0,05 bis 5 Gew.-Teile Aminosilan der Formel II und 0,05 bis 10 Gew.-Teile Alkylsilan der Formel III enthalten, wobei die Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Kautschuk bezogen sind. 5
- [0012] Das Organopolysulfansilan der Formel I kann in einer Menge von 5 bis 8 Gew.-%, das Aminosilan der Formel II und das Alkylsilan der Formel III können jeweils in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Füllstoffs, eingesetzt werden. 10
- [0013] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere bekannte Kautschukhilfsmittel enthalten wie zum Beispiel Vernetzer, Vulkanisationsbeschleuniger, Reaktionsbeschleuniger, -verzögerer, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Wachse, Metallocide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol. 15
- [0014] Die Kautschukhilfsmittel können in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. 20
- [0015] Als Vernetzer können Schwefel oder organische Schwefelspender dienen. 15
- [0016] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel können in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Kautschuk, eingesetzt werden. 20
- [0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Kautschuk oder die Mischung von Kautschuken, die Silane gemäß den Formeln I, II, und III und den silikatischen Füllstoff in einem Mischaggregat mischt und die Silane gemäß Formeln I, II und III zusammen oder getrennt nacheinander zugibt. 25
- [0018] Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und der Organosilane kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Üblicherweise können solche Kautschukmischungen in Innenmischern hergestellt werden, wobei zunächst in einer oder mehreren aufeinanderfolgenden thermomechanischen Mischstufen die Kautschuke, der Füllstoff, die Organosilane und die Kautschukhilfsmittel bei 100 bis 170°C eingenässt werden. Dabei kann sich die Zugabereihenfolge und der Zugabevorzeitpunkt der Einzelkomponenten entscheidend auf die erhaltenen Mischungseigenschaften auswirken. Üblicherweise kann die so erhaltene Kautschukmischung in einem Innenmischer oder auf einer Walze bei 40–110°C mit den Vernetzungskomponenten versetzt werden und zur sogenannten Rohmischung für die nachfolgenden Prozeßschritte, wie zum Beispiel Formgebung und Vulkanisation, verarbeitet werden. 30
- [0019] Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 80 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. 35
- [0020] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmanteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen verwendet werden. 40
- [0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formkörper, erhältlich aus der erfindungsgemäßen Kautschukmischung durch Vulkanisation. 45
- [0022] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weisen den Vorteil auf, dass die schlechte Hydrophobierungswirkung des Aminosilans (US 5.698,619) durch das Alkylsilan kompensiert und die Reaktivität (Anvulkanisationsverhalten) reguliert werden kann.
- [0023] Gegenüber Silanmischungen bestehend aus Organopolysulfansilanen und Alkylsilanen gemäß EP 744 437, EP 795 577, EP 796 891 und EP 864 605 wird die Aktivierung verbessert. Durch die Aktivierung des Organopolysulfansilan kann die Menge dieses Silans reduziert werden und weiterhin eine Steigerung des Gummiwertebildes verzeichnet werden. Dies ist insbesondere in Hinblick auf die Reduzierung der Mischungskosten wichtig. 50

## Beispiele

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Gummitestung

- [0024] Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks. Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate ist in dem folgenden Buch beschrieben: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994. 55

60

65

Tabelle 1

Substanz	Bsp. [phr]
<b>1. Stufe</b>	
Buna VSL 5025-1	96
Buna CB 24	30
Ultrasil 7000 GR	80
ZnO	3
Stearinsäure	2
Naftolen ZD	10
Vulkanox 4020	1,5
Protector G35P	1
Silane	Gemäß der Bsp.
<b>2. Stufe</b>	
Batch Stufe 1	
<b>3. Stufe</b>	
Batch Stufe 2	
Vulkacit D	2
Vulkacit CZ	1,5
Schwefel	Gemäß der Bsp.

[0025] Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Von dem Butadien sind 73% 1,2, 10% cis 1,4 und 17% trans 1,4 verknüpft. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1 + 4/100°C) von  $50 \pm 4$  auf.

[0026] Bei dem Polymer Bung CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4- Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit einem cis 1,4-Gehalt von 97%, einem trans 1,4-Gehalt von 2%, einem 1,2-Gehalt von 1% und einer Mooney-Viskosität von  $44 \pm 5$ .

[0027] Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet; bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D (DPG) und Vulkacit CZ (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG.

[0028] Si 69 (Bis-trioxysilylpropyltetrasulfan), Silan gemäß der Formel I, Si 251 (3-Aminopropyltriethoxsilan), Silan gemäß der Formel II und Si 216 (Hexadecyltriethoxsilan), Silan gemäß der Formel III, sind Handelsprodukte der Degussa-Hüls AG. Bei der Kieselsäure Ultrasil 7000 GR der Degussa-Hüls AG handelt es sich um eine hochdisperse Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0029] Die Kautschukmischungen der Beispiele werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2 hergestellt.

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Stufe 1	
Einstellungen	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer E-Typ
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Stempeldruck	5,5 bar
Leervolumen	1,58 L
Füllgrad	0,56
Durchflußtemp.	80 °C
Mischvorgang	
0 bis 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 bis 3 min	1/2 Kieselsäure, ZnO, Stearinsäure, Naftolen ZD, Silane
3 bis 4 min	1/2 Kieselsäure, Alterungsschutz
4 min	Säubern
4 bis 5 min	Mischen
5 min	Säubern
5 bis 6 min	mischen und ausfahren
Batch-Temp.	145-150°C
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
Einstellungen	
Mischaggregat	Wie in Stufe 1 bis auf:
Drehzahl	80 min <sup>-1</sup>
Füllgrad	0,53
Mischvorgang	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1 aufbrechen
2 bis 5 min	Batchtemperatur 150°C durch Drehzahlvariation halten
5 min	Ausfahren
Batch-Temp.	150°C
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Stufe 3	
Einstellungen	
5	Mischaggregat Drehzahl Füllgrad Durchflußtemp.
10	wie in Stufe 1 bis auf 40 min <sup>-1</sup> 0,51 50 °C
15	<b>Mischvorgang</b>
20	0 bis 2 min 2 min Batch Stufe 2, Beschleuniger, Schwefel Ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50°C)
25	Homogenisieren: 3* links, 3* rechts einschneiden und umklappen sowie 8* bei weitem Walzenspalt (1 mm) und 3* bei engem Walzenspalt (3,5 mm) stürzen Fell ausziehen.
30	Batch-Temp. 85-95°C

[0030] In Tabelle 3 sind die Methoden für die Gummitestung zusammengestellt.

Tabelle 3

Physikalische Testung		Norm/ Bedingungen
35	ML 1+4, 100°C, 3. Stufe	DIN 53523/3, ISO 667
40	Mooney-Scorch, 130°C t5 und t10 Zeit [min]	DIN 53523, ISO 667
45	Vulkameterprüfung, 165°C Dmax - Dmin [dNm] T10% und t90% [min]	DIN 53529/3, ISO 6502
50	Zugversuch am Ring, 23°C Zugfestigkeit [MPa] Spannungswerte [MPa] Bruchdehnung [%]	DIN 53504, ISO 37
55	Shore-A-Härte, 23°C [SH]	DIN 53 505
60	Viskoelastische Eigenschaften, 0 und 60°C, 16 Hz, 50 N Vorkraft und 25 N Amplitudenkraft Speichermodul E' [Mpa] Verlustmodul E'' [Mpa] Verlustfaktor tan δ[]	DIN 53 513, ISO 2856
65	Ball Rebound, 23°C [%]	ASTM D 5308
	Goodrich-Flexometertest, 0,250 inch Hub, 25 min, 23°C Kontakttemperatur [°C] Einstichtemperatur [°C] Permanent Set [%]	DIN 53533, ASTM D 623 A
	DIN-Abrieb, 10 N Kraft [mm³]	DIN 53 516
	Dispersion [ ]	ISO/DIS 11345

## Beispiel 1

[0031] Es wird die Referenzmischung (A) mit den erfahrungsgemäßen Mischung (B) bis (E) verglichen. Tabelle 4 enthält die Silanzusammensetzung der Kautschukmischungen und die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

[0032] Die Schwefelmenge beträgt in allen Fällen 1,5 phr.

5

Tabelle 4

<b>Silane</b>		<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>
Si 69	[phr]	6,4	6,4	5,0	5,0	5,0
Si 251	[phr]	-	1,0	1,0	1,5	2,0
Si 216	[phr]	-	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Rohmischung</b>		<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>
ML(1+4)	[ME]	62	65	64	64	66
Scorch-Zeit, t5	[min]	27.9	15.0	14.4	11.2	9.5
Scorch-Zeit, t35	[min]	43.8	19.8	19.5	14.9	12.7
Dmax-Dmin	[dNm]	16.3	14.4	13.9	13.7	13.8
t 10%	[min]	1.5	1.6	1.5	1.3	1.1
t 90%	[min]	14.4	8.2	13.5	11.0	12.5
<b>Vulkanisat</b>		<b>(A)</b>	<b>(B)</b>	<b>(C)</b>	<b>(D)</b>	<b>(E)</b>
Zugfestigkeit	[MPa]	14.1	13.7	16.0	15.3	15.4
Spannungswert 100%	[MPa]	1.6	2.0	1.5	1.7	1.8
Spannungswert 300%	[MPa]	8.5	11.1	8.3	9.9	10.4
Spannungswert 300%/100%	[MPa]	5.3	5.7	5.6	5.8	5.8
Bruchdehnung	[%]	410	340	440	400	390
Shore-A-Härte	[SH]	62	61	57	59	60
Ball-Rebound, 23°C	[%]	33.5	34.2	35.5	34.9	34.6
DIN-Abrieb	[mm³]	88.1	75.1	80.9	73.3	69.5
Kontakttemperatur	[°C]	65	57	63	59	59
Einstichtemperatur	[°C]	124	102	119	111	108
Permanent Set	[%]	7.6	3.1	6.0	4.7	4.2
E', 0°C	[MPa]	15.6	16.6	13.3	13.7	13.6
E', 60°C	[MPa]	7.2	7.1	6.5	6.6	6.7
E'', 0°C	[MPa]	7.1	8.0	6.0	6.1	6.1
E'', 60°C	[MPa]	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
tan δ, 0°C	[-]	0.452	0.480	0.452	0.455	0.451
tan δ, 60°C	[-]	0.123	0.130	0.123	0.117	0.115
Dispersion	[-]	8	7	7	7	7

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0033] Die Mischung (A) wird 30 Minuten und die Mischung (B) bis (E) je 20 Minuten bei 165°C vulkanisiert.

[0034] Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass die zusätzliche Dosierung von Si 251 und Si 216 zu den 6,4 phr Si 69 (B) ein gutes Vulkanisationsverhalten und erhöhte Spannungswerte liefern.

[0035] Aus den Daten der Mischungen (C) bis (E) wird ersichtlich, dass die Mischung (D) mit 1,5 phr Si 251 das ausgewogenste Gummiwertebild hinsichtlich Verarbeitbarkeit, Vulkanisationsverhalten, statischer und dynamischer Daten zeigt. Während bei Mischung (C) mit nur 1,0 phr Si 251 das Anvulkanisationsverhalten (t5, t10%) und die Mooney-Viskosität sehr gut ist, fallen zum Beispiel die Spannungswerte, der DIN-Abrieb und der tan δ (60°C) gegenüber Mischung (D) ab. Demgegenüber weist Mischung (E) mit 2,0 phr Si 251 höhere Modulwerte und einen niedrigeren DIN-Abrieb auf, die Viskosität und die Anvulkanisationszeit sind aber verschlechtert.

## Beispiel 2

[0036] Es wird die Referenzmischung (F) mit den Mischungen (G) bis (I) verglichen. Tabelle 5 enthält die Silanzusammensetzung und den Schwefelgehalt der Kautschukmischungen. Der unterschiedliche Schwefelzusatz berücksichtigt den Anteil an polysulfidischem Schwefel im Si 69, so dass in den Mischungen (F) bis (I) gleiche Schwefelmengen vorliegen. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

65

Tabelle 5

<b>Silane</b>					
5	Si 69	[phr]	6,4	4,0	6,4
	Si 251	[phr]	-	2,0	2,0
	Si 216	[phr]	-	1,0	-
	Schwefel	[phr]	1,5	1,77	1,5
10	<b>Rohmischung</b>		(F)	(G)	(H)
	ML(1+4)	[ME]	65	69	72
	Mooney-Schorch Zeit, t5	[min]	22	8	8
15	Mooney-Schorch Zeit, t35	[min]	30	11	11
	Dmax-Dmin	[dNm]	17.8	15.6	16.0
	t 10%	[min]	1.4	1.0	1.0
	t 90%	[min]	11.6	15.2	16.0
20	<b>Vulkanisat</b>		(F)	(G)	(H)
	Zugfestigkeit	[MPa]	14.5	13.7	15.3
	Spannungswert 100%	[MPa]	1.8	2.3	2.2
25	Spannungswert 300%	[MPa]	9.5	12.7	12.4
	Spannungswert 300%/100%	[MPa]	5.2	5.6	5.8
	Bruchdehnung	[%]	390	310	340
30	<b>Shore-A-Härte</b>	[SH]	63	64	63
	Ball-Rebound, 23°C	[%]	32.9	34.2	33.4
	DIN-Abrieb	[mm <sup>3</sup> ]	72	63	58
	E', 0°C	[MPa]	15.5	15.1	16.5
35	E', 60°C	[MPa]	7.1	7.2	7.7
	E'', 0°C	[MPa]	7.4	7.3	7.8
	E'', 60°C	[MPa]	0.9	0.8	0.9
	Tan δ, 0°C	[-]	0.475	0.480	0.469
40	Tan δ, 60°C	[-]	0.128	0.109	0.111
	Dispersion	[-]	7	8	9
					7

[0037] Die Mischung (F) wurde 20 Minuten und die Mischungen (G) bis (I) je 40 Minuten bei 165°C vulkanisiert.

45 [0038] Wie man im Vergleich mit der Referenzmischung (F) in Tabelle 5 und den Daten aus Beispiel 1 sieht, ergibt die Mischung (G) mit der höheren Menge an Si 251, der geringeren Menge Si 69 und 1,0 phr Si 216 zwar erhöhte Spannungswerte und einen niedrigen DIN-Abrieb, die Anvulkanisationszeiten sind aber deutlich verkürzt und die Mooney-Viskosität erhöht, was die Verarbeitbarkeit dieser Mischung verschlechtert.

50 [0039] Mischung (H) mit Si 69 und Si 251, aber ohne Si 216 zeigt eine höhere Mooney-Viskosität und kürzere Anvulkanisationszeiten, was für eine schlechte Verarbeitbarkeit der Mischung spricht. Die Spannungswerte hingegen, insbesondere der Verstärkungsfaktor 300%/100%, sprechen für eine gesteigerte Kopplungsausbeute, bei guten dynamischen Werten. Mischung (I) mit Si 251 und Si 216, aber ohne Si 69, ergibt hingegen eine niedrige Mischungsviskosität, die Mischung neigt aber zur schnellen Anvulkanisation, was die Verarbeitbarkeit stark erschwert. Die statischen und dynamischen Gummidaten sind ähnlich zu denen der Referenz (F).

55 [0040] Beispiel 2 belegt somit, dass nur die Verwendung einer speziellen Kombination aus Organopolysulfan-, Amino- und Alkylsilan zu einem herausragenden Gummiwertebild führt.

[0041] In Beispiel 1 wird gezeigt, dass gegenüber Si 69 die spezielle Kombination von Si 69 mit Si 251 und Si 216 ein sehr gutes Eigenschaftsbild hinsichtlich Verarbeitung und Vulkanisatdaten liefert. Beispiel 2 zeigt, dass es wichtig ist, dass die Menge an Si 69 nicht zu gering und die Menge an Si 251 zu hoch gewählt wird. Dies führt zwar zu einer Verbesserung der Vulkanisatdaten, die Verarbeitbarkeit der Mischung wird aber verschlechtert. Ferner wird in Beispiel 2 gezeigt, dass sowohl die Verwendung von Si 69 mit ausschließlich Si 251, als auch die Kombination von Si 251 mit ausschließlich Si 216 keinen zufriedenstellendes Eigenschaftsbild ergibt.

#### Patentansprüche

65

1. Kautschukmischung, dadurch gekennzeichnet, daß diese enthält
  - (a) einen Kautschuk oder eine Mischung von Kautschuken,
  - (b) einen silikatischen Füllstoff,

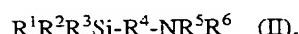
(c) ein Organopolysulfansilan der allgemeinen Formel (I)



wobei  $R^1, R^2, R^3$  gleich oder verschieden sein können und aus C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> Alkyl oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> Alkoxy bestehen,  
 $R^4$  aus C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> linear oder verzweigtes Alkylen besteht,

x eine Zahl von 1 bis 10 ist,

(d) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II

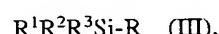


10

wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  die Bedeutung wie in Formel I haben,  
 $R^5, R^6$  gleich oder verschieden sein kann und aus -H, -R<sup>4</sup>SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> oder C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> Alkyl bestehen und

(e) ein Alkylsilan der allgemeinen Formel (III)

15



wobei  $R^1, R^2, R^3$  die Bedeutung wie in Formel I haben und  
 $R^7$  aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> linear oder verzweigte Alkylen besteht.

2. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1, R^2, R^3$  = Ethoxy- oder Methoxy,  $R^4$  = Propyl,  $R^5, R^6$  = H und  $R^7$  = Propyl, Oktyl oder Hexadecyl ist.

20

3. Kautschukmischungen nach der Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysulfansilan der Formel I in einer Menge von 5 bis 8 Gew.-%, das Aminosilan der Formel II und das Alkylsilan der Formel III jeweils in einer Menge von 1 bis 3%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Füllstoffs, eingesetzt werden.

25

4. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kautschuk oder die Mischung von Kautschuken, Silane gemäß den Formeln I, II und III und den silikatischen Füllstoff in einem Mischaggregat mischt und die Silane der Formeln I, II und III zusammen oder getrennt nacheinander zugibt.

25

5. Verwendung der Kautschukmischung gemäß Anspruch 1 in Formkörper.

6. Verwendung der Kautschukmischung gemäß Anspruch 1 in Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungs-elementen.

30

7. Formkörper, erhältlich aus einer Kautschukmischung nach Anspruch 1, durch Vulkanisation.

8. Formkörper gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Luftreifen handelt.

9. Formkörper gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Reifenlauffläche handelt.

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**